

ABRASIVE AND METHOD FOR POLISHING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

Patent Number: ☐ EP0933166, A4, B1
 Publication date: 1999-08-04
 Inventor(s): DOI KENJI (JP); KATO HIROSHI (JP); KOHNO HIROYUKI (JP); MIYASHITA NAOTO (JP); TAKAYASU JUN (JP); HAYASHI KAZUHIKO (JP); MINAMI YOSHIHIRO (JP)
 Applicant(s): TOKUYAMA CORP (JP); TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)
 Requested Patent: ☐ JP10309660
 Application Number: EP19980919496 19980506
 Priority Number(s): WO1998JP02014 19980506; JP19970117045 19970507
 IPC Classification: B24B37/00; H01L21/304
 EC Classification: B24B37/04B, C09G1/02
 Equivalents: DE69817143D, KR2000023851, TW434094, ☐ US6354913, ☐ WO9850200
 Cited Documents: US3715842; US4260396; WO9508920; US5266088

Abstract

A semiconductor wafer or a film formed thereon is polished by using a polishing agent comprising abrasive containing silica particles as the main component, water as a solvent, and a water-soluble cellulose, an alkali metal impurity content of the polishing agent being 5C ppm or less where the polishing agent contains C% by weight of the water-soluble cellulose, so as to flatten the semiconductor wafer without doing damage to the wafer or the film formed thereon and without bringing about a dishing problem in the polished surface.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309660

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 8 B 11/20

C 0 8 B 11/20

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-117045

(22) 出願日 平成9年(1997)5月7日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 宮下 直人

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝多摩川工場内

(72) 発明者 土井 建治

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝多摩川工場内

(72) 発明者 南 良宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝多摩川工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 仕上げ研磨剤

(57) 【要約】

【課題】 水溶性セルロースと水溶性アミンを含む研磨剤において、研磨の再現性と研磨後のウェハの純度を向上させた研磨剤を提供する。

【解決手段】 水溶性セルロースおよび20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンの水溶液よりなり、該水溶性セルロース濃度をC重量%としたときのアルカリ金属元素の含有量が5C ppm以下となるように調整されたことを特徴とする仕上げ研磨剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性セルロースおよび20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンの水溶液よりなり、該水溶性セルロース濃度をC重量%としたときのアルカリ金属元素の含有量が5C ppm以下となるように調整されたことを特徴とする仕上げ研磨剤。

【請求項2】 シリカよりなる砥粒を含む請求項1記載の仕上げ研磨剤。

【請求項3】 シリカがコロイダルシリカまたはフェームドシリカである請求項2記載の仕上げ研磨剤。

【請求項4】 化学機械研磨法に使用される請求項1記載の仕上げ研磨剤。

【請求項5】 水溶性セルロースがヒドロキシエチルセルロースである請求項1記載の仕上げ研磨剤。

【請求項6】 水溶性セルロースが、水溶性セルロース溶液をH型イオン交換樹脂およびOH型イオン交換樹脂とそれぞれ接触させて、アルカリ金属元素の含有量を調整されたものである請求項1記載の仕上げ研磨剤。

【請求項7】 pHが8～11である請求項1記載の仕上げ研磨剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は研磨剤に関する。さらに詳しくは、シリコンウェハおよびシリコンウェハ上に形成したポリシリコン膜を化学機械研磨する際に用いる新規な仕上げ研磨剤（以下、単に研磨剤ともいう）を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコンウェハはシリコンのインゴットからスライスしたウェハを一次、二次と順次砥粒の精度を上げて研磨し、最後に仕上げの研磨を行うことが知られている。仕上げ研磨には、ウェハ表面の凹凸や歪みを極限まで取り去ることが必要とされている。また、近年のULSIの製造においては、デバイスの微細化の進展とともに、ウェハの汚染度（純度）についても重要視されるようになってきており、そのため、高精度の研磨が可能で且つウェハの純度を損なわない高純度の仕上げ研磨剤が求められている。

【0003】上記のような仕上げ研磨剤としては、米国特許3715842号に、二酸化珪素等の無機酸化物と水溶性セルロース誘導体とアルカリからなる研磨剤が開示されている。上記の研磨剤では、水溶性セルロース誘導体を添加することによって、ウェハ上の研磨傷を低減できることが示されている。

【0004】一方、最近注目されているCMP研磨（半導体デバイスを製造する際にデバイスの表面を平坦化する手法のことで、以下、デバイス研磨とも言う。）においても、高精度の研磨剤が求められている。特に、研磨の対象がシリコンウェハそのものであったり、ウェハ上に形成したポリシリコン膜の場合には、ウォーターマー

クの発生を抑えるために、水溶性高分子を添加した仕上げ研磨剤が提案されている。

【0005】すなわち、清浄なシリコン表面ははっ水性のため、研磨過程および洗浄過程でシリコンまたはポリシリコン膜が水を弾き、ウォーターマークと呼ばれるダストの集団を形成し、ウェハの清浄度やデバイスの歩留りを低下させる場合がある。かかる問題を防止するため、研磨剤中に水溶性高分子を添加し、ウェハ上に親水性膜を形成させることによって上記ウォーターマークの発生を防止する方法が採用されてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の仕上げ研磨剤は純度に関して十分な管理がされていないため、いくつかの問題点が懸念されていた。例えば、シリコンウェハの研磨やデバイスの研磨においては、研磨剤によってウェハが汚染され、研磨後の洗浄が不十分な場合にはデバイスの歩留りが低下する場合があった。

【0007】また、通常市販されている水溶性セルロースを使用した場合には、アルカリ剤の添加量を一定にしても、pH等の研磨剤の物性が一定せず、それによって研磨の再現性等に問題が生じる場合があった。

【0008】さらに、従来の研磨剤では、アルカリ剤としてアンモニアのような蒸気圧の高いものを使用した場合には、アルカリ剤が気化し易いため、研磨剤の安定性や研磨の再現性等に問題があった。

【0009】そのため、高純度で、しかも安定性や再現性に優れた仕上げ研磨剤が求められていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、特にウォーターマークの防止等に効果が大きい水溶性セルロースを使用した場合、その製造過程で多量に含有されているナトリウムのようなアルカリ金属元素が多量に研磨剤中に存在し、上記問題の原因となっているという知見を得た。そして、かかる水溶性セルロースより、アルカリ金属を特定の値まで精製することにより、研磨剤の純度を飛躍的に高めることができ、該研磨剤を用いることによってシリコンウェハおよびデバイスの汚染を大幅に抑えるのみでなく、併用するアルカリ剤として特定のアミンを選択することによって、研磨の安定性、再現性を著しく向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、水溶性セルロースおよび20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンの水溶液よりなり、該水溶性セルロース濃度をC重量%としたときのアルカリ金属元素の含有量が5C ppm以下となるように調整されたことを特徴とする仕上げ研磨剤である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、水溶性セルロー

スの種類は特に制限無く公知のものが使用できる。例えば、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性のセルロースおよびその誘導体が挙げられる。

【0013】該セルロースの作用は、主として研磨時のウェハ上への傷を減らすこととウェハ上に親水性膜を形成することである。かかる観点より、上記水溶性セルロースの中でも、ヒドロキシエチルセルロースは、親水性膜を形成させ易く好ましい。

【0014】研磨剤中の該セルロースの添加量は、用いるセルロースの分子量等にも依存するため一概には限定できないが、研磨時における濃度で、0.01~2重量(wt) %の範囲、好ましくは0.01~0.5wt %の範囲、さらに好ましくは0.02~0.1wt %の範囲が好適である。即ち、実際の研磨に使用する場合、0.01wt %未満では均一な親水性膜が形成しにくい場合がある。また、使用する水溶性セルロースの分子量等にも依るが、2wt %を越えると研磨剤の粘度が高くなりすぎて取り扱い難くなる場合がある。

【0015】前記の水溶性高分子を使用する従来の研磨剤においては、使用する水溶性セルロース誘導体の純度に着目された例は全くない。ところが、本発明者の確認によれば、該水溶性セルロースの金属、特にアルカリ金属不純物は以外に多く、シリコンウェハの研磨等において前記した問題の要因となっている。困みに、一般的に市場から入手できる水溶性セルロースはNa等の不純物を数千~数万ppm含んでいる。また、上記不純物の含有量は、ロット毎にばらつきが大きいので、安定的に且つ再現性良く研磨剤を製造することが難しいという問題があった。

【0016】このように水溶性セルロースがアルカリ金属元素を多く含む理由としては、水溶性セルロースは、一般に、パルプやコットンを原料にして苛性ソーダで一旦アルカリセルロースを生成させ、続いて酸化エチレン等を反応させて水溶性セルロースを合成するが、洗浄等による不純物、特にNa成分等の除去が完全ではないことにある。

【0017】水溶性セルロースから不純物を取り除く試みはいくつか報告されている。例えば、特開昭53-102393号ではグリオキザールをヒドロキシエチルセルロースに結合せしめ、一旦セルロースを不溶性にして洗浄し、その後架橋を解いて元のヒドロキシエチルセルロースに戻す方法が示されている。このような水洗だけでは、Na等の不純物を完全に取り除くことは難しい。また、特開昭62-32101号には、ヒドロキシエチルセルロースを酸性アルキル燐酸エステルを含む有機溶剤または有機溶剤と水の混合溶媒で処理することにより該セルロース中のアルカリ金属分を除去する方法が示されている。また、特開昭50-83427号には、不純

物として酢酸ナトリウムを含んだヒドロキシエチルセルロースから、酢酸ナトリウム中のナトリウムイオンだけを除去するために、陽イオン交換樹脂を用いて精製する方法が示されている。この例では陽イオン交換樹脂のみを使用しており、さらに水酸化アンモニウムを添加し、生成した酢酸アンモニウムによってカビの発生を防止することを目的としている。なお、本発明においては、上記で例示したような精製方法を併用してもかまわない。

【0018】本発明において、水溶性セルロースの精製は、Na等の金属イオンのみではなく、水酸基以外の陰イオンも除くことが望ましい。その理由は、水酸基以外の陰イオンが存在した場合には、水溶性セルロース水溶液は酸性を呈するため、水溶性アミンの添加量が一定せず、研磨剤としての再現性が保たれない場合が多いからである。

【0019】水溶性セルロース水溶液中からアルカリ金属元素を除去する方法はとくに限定されない。好適な例を例示すると、水溶性セルロース水溶液をH型イオン交換樹脂およびOH型イオン交換樹脂とそれぞれ接触させる方法を挙げることができる。H型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の両者を使用して高純度化することによって、上述したように、Na等の金属イオンのみではなく、水酸基以外の陰イオンも除去できるので好ましい。

【0020】本発明において、上記処理に供する水溶性セルロース水溶液中の水溶性セルロースの濃度は、該セルロースに様々な分子量のセルロースが存在するため、一概には決められないが、一般には、0.01~5wt %の範囲、好ましくは0.2~1wt %の範囲が好ましい。イオン交換処理の作業性の点から言えば、水溶性セルロース水溶液の粘度は5~1000、好ましくは10~300mPa・sの範囲が好ましい。イオン交換後の該水溶液は純水で薄めることもできるし、逆に水を飛ばして濃縮や乾燥させることもできる。

【0021】このようにして水溶性セルロースの濃度を、最終的に任意の濃度に合わせることができる。

【0022】上記水溶性セルロース水溶液とイオン交換樹脂との接触方法は、H型イオン交換樹脂およびOH型イオン交換樹脂にそれぞれ別々に接触させてもよいし、あるいはH型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の混合物に同時に接触させてもよい。また、かかる接触は、回分式でも流通式でもよい。好ましい態様を例示すると、H型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の混合物を充填した樹脂塔に、一方方向から水溶性セルロース水溶液を一定速度で供給する方法が挙げられる。なお、上記のイオン交換処理された水溶性セルロース水溶液は、ろ過等により微粒子を取り除くことができる。ろ過するフィルターの孔径は、50 μ m以下、好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下である。このように、フィルターでろ過した水溶性セルロースを本発

明の研磨剤に使用すると、研磨後のウェハ上のダスト量が低下するので好ましい。

【0023】本発明の研磨剤に使用する水溶性セルロースは、上記精製処理により、後記の研磨剤中において、規定されたアルカリ金属元素の含有量を満足し得る程度に精製すればよい。

【0024】本発明に用いる水溶性アミンとしては、20℃における蒸気圧が133Pa以下であれば特に制限無く採用される。すなわち、蒸気圧が133Paより高いものは研磨剤中より気散しやすいため、後記の水溶性セルロースの純度と共働して研磨剤の安定性や研磨性能の再現性を向上させる作用が低下し、本発明の目的を達成することができない。

【0025】本発明の研磨剤において、水溶性アミンを添加する目的は、研磨剤のpHをアルカリ側にし、研磨作用を促進するためである。また、シリカを含む研磨剤においては、シリカと水溶性セルロースの凝集を防ぐために、該研磨時のpHを8以上にする目的のために添加される。

【0026】本発明では、研磨剤の安定性や研磨の再現性に注目したところ、20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンが特に研磨剤の上記性質を達成するのに優れていることを見出した。上記水溶性アミンの代表例を例示すると、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリエチレンジアミン、2-アミノエタノール、ポリエチレンイミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。また、上記アミンの群の中の2つ以上の混合物、あるいは10wt%以下の比率で上記以外のアルカリ剤でアルカリ金属元素を含有しないもの、例えば、アンモニア、蒸気圧が比較的高いアミン等を含んでも、トリエタノールアミンは蒸気圧が非常に低いために研磨剤に用いたときの再現性や安定性に優れており好ましい。

【0027】水溶性アミンの添加量は研磨剤の性能を維持できる範囲であれば特に限定されない。通常、研磨剤の研磨時のpHが目的の値、具体的には、9~11となるように、0.01~5wt%の範囲から適宜選択される。尚、仕上げ研磨剤においては、研磨速度はあまり重要視されないため、水溶性アミンとしては、塩基性の弱いものの方が研磨剤に用いたときの再現性や安定性に優れている傾向にある。その意味でもトリエタノールアミンは比較的低塩基性が弱く、好ましい。上記水溶性アミンとしてトリエタノールアミンを使用したときの配合量は比較的高い方が好ましく、その濃度は研磨剤を研磨時の濃度で0.1~5wt%の範囲、好ましくは0.3~3wt%の範囲となるように添加するのが好ましい。

【0028】本発明の仕上げ研磨剤は、シリカを含んで

いてもよい。シリカを含まない研磨剤は、研磨速度が非常に低いがウェハ表面の仕上がり具合に優れているという特徴がある。また、シリカを含まないため、表面の清浄度に優れている。一方、シリカを含んだ研磨剤はウェハ表面を平坦化するのに十分な研磨速度を有している。上記のシリカを含んだ研磨剤と含まない研磨剤はそれぞれ目的に応じて使い分けることができる。

【0029】上記のシリカとしては、高純度のものが望ましい。該シリカとしては、アルコキシシランを原料に用いて、加水分解して製造されるコロイダルシリカが代表的である。上記のコロイダルシリカは、Si以外の全金属不純物量を1ppm以下にすることが比較的容易である。該シリカ粒子の平均一次粒子径（電子顕微鏡で測定される平均粒子径）は、10~100nmの範囲、好ましくは30~60nmの範囲が好ましい。また、平均二次粒子径（粒度分布計で測定される平均粒子径）は、20~200nmの範囲、好ましくは30~120nmの範囲が好ましい。シリカ粒子の粒度分布はある程度の幅を持っていても良いが、粒度分布は狭い方が望ましい。また、500nm以上、好ましくは200nm以上の粗粒を含まないことが望ましい。

【0030】さらに本発明に用いるシリカとして、酸素と水素よりなる火炎中で四塩化硅素を燃焼させて製造されるフュームドシリカは製造方法によっては高純度化が可能であり、好適に採用される。従って、一般的に市販されているフュームドシリカのうち、Si以外の金属の含有量が1ppm以下のものを選択して使用すればよい。かかるフュームドシリカは比表面積が50~500m²/gの範囲のものが製造できるが、シリコンウェハやデバイスの研磨には比表面積が200m²/g以上のものが好ましい。上記のフュームドシリカを本発明の研磨剤に使用する場合には、研磨剤中にシリカが微分散していることが望ましい。

【0031】本発明の研磨剤において、研磨時のシリカの含有量は特に制限されない。シリカを全く含まないものから5wt%まで含むものまでの含有量が一般的である。また、シリカの効果を十分発揮させるためには、該シリカ濃度は0.05以上、特に、0.1wt%以上とすることが好ましい。

【0032】本発明の研磨剤中のアルカリ金属元素の含有量は、水溶性セルロースのアルカリ金属元素の含有量、水溶性アミンおよび必要に応じて添加されるシリカの純度を管理し、水溶性セルロースの濃度をC重量%としたときのアルカリ金属元素の含有量が5Cppm以下、好ましくは2Cppm以下、更に好ましくは0.5Cppm以下となるように調整することが前記水溶性アミンとの働きにより、本発明の目的を達成するために重要である。

【0033】また、本発明の研磨剤はアルカリ金属元素以外の金属元素、OH⁻以外の陰イオンについても、上

記アルカリ金属元素と同程度に調整することがより好ましい。

【0034】本発明の研磨剤の用途は特に制限無く、かかる組成で使用される研磨に使用することができる。例えば、化学機械研磨に使用しても良い。

【0035】本発明の仕上げ研磨剤は、研磨時には前記組成で使用されるが、取り扱い時の容易性のため、該組成を2〜20倍に調整されたものを商品とすることが好ましい。かかる各成分の好適な濃度を例示すれば、水溶性セルロースは、0.05〜4wt%、好ましくは0.1〜1wt%、特に、0.1〜0.5wt%の濃度が、また、水溶性アミンは、0.1〜20wt%、特に、トリエタノールアミンの場合は、1〜15wt%、好ましくは3〜10wt%の濃度が、及びシリカを添加する場合、該シリカは、0.1〜50wt%、好ましくは5〜20wt%の濃度が採用される。

【0036】上記仕上げ研磨剤の使用時の稀釈は、純水を使用することにより、アルカリ金属元素の混入を防止することが望ましい。

【0037】本発明の研磨剤は、研磨時のpHを8〜11の範囲、好ましくは9〜10.5の範囲、さらに好ましくは9.5〜10.3の範囲にすることが好ましい。pH8未満では研磨速度が不十分であったり、水溶性セルロースとシリカがゲル化反応を起こす場合が多い。pHが11を越えるとウェハ表面が荒れる場合があり、好ましくない。

【0038】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の仕上げ研磨剤は、アルカリ金属元素の含有量を前記特定の純度に調整されているため、研磨後のウェハの純度を低下させることがない。

【0039】また、本発明の研磨剤は、20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンを含んでいるため、研磨剤の安定性が格段に優れており、上記アルカリ金属元素の含有量が調整された水溶性セルロースを用いることとの組み合わせによって、再現性良く研磨剤を製造できるばかりでなく、該研磨剤の物性値、特にpH値の再現性が優れ、研磨剤のロット間の研磨性能のばらつきが抑えられる。

【0040】このような高純度の水溶性セルロースを用いた研磨剤は、シリコンウェハの仕上げ研磨やデバイスの研磨に最適である。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0042】実施例1

市販のヒドロキシエチルセルロースを用いて0.56wt%の水溶液100リットルを調整した（以下、A液という）。A液の粘度は217mPa・s、pHは6.5

であった。なお、粘度はB型粘度計、pHはpHメーターを用いて、それぞれ25℃で測定した。

【0043】次に、H型のイオン交換樹脂とOH型のイオン交換樹脂の混合物（オルガノ製、アンバーライト；MB-2）を10リットルの筒に詰め、該筒の下部からA液50リットルを1リットル/分の速度で流した。最初に出てきた約10リットルを捨て、次に出てきた30リットルを分取した（以下、B液という）。B液のpHは4.4、100℃で乾燥させて固形分濃度を測定したところ0.56wt%であった。

【0044】続いて、上記B液20kgに対してトリエタノールアミン（純度99%以上、20℃における蒸気圧は1.3Pa以下）を2.4kg加えて均一に混合した（以下、C液という）。なお、該アミンの純度分析を行ったところ、金属元素およびOH以外の陰イオンは全て0.1ppm以下であった。金属元素については、原子吸光法（NaとK）およびICP法（NaとK以外の金属元素）で、陰イオンについてはイオンクロマト法によって分析した。

【0045】上記C液に、さらに砥粒として高純度のコロイダルシリカ（アルコキシシランを原料に用いて加水分解して製造したもの）を4.8kgと純水20.8kgを加え、よく攪拌した（以下、E液という）。該コロイダルシリカの粒子径は、電子顕微鏡で観察したところ、99%以上の粒子が35〜65nmの範囲に入っていた。なお、該コロイダルシリカの純度分析を行ったところ、金属元素はシリカ換算で全て0.1ppm以下であった。

【0046】さらに、上記E液を6μmのフィルターを通してろ過し、仕上げ研磨剤を製造した。該研磨剤の物性は、pH10.12、粘度21mPa・s、比重1.067（何れも25℃の値）であった。また、上記研磨剤について、不純物の分析を行ったところ、表1の結果が得られた。この結果からわかるように、イオン交換したものはアルカリ金属元素およびその他の金属元素、さらには代表的な陰イオンについても、0.1ppm以下の高純度化が達成できていることがわかった。

【0047】以上の結果が示すように、H型イオン交換樹脂およびOH型イオン交換樹脂を用いて精製された水溶性セルロースと厳選された高純度の水溶性アミンおよびシリカを用いることにより、水溶性セルロース濃度（0.23wt%）より前記式により算出されるアルカリ金属元素の含有量の上限である1.2ppm以下の仕上げ研磨剤を製造することができた。

【0048】次に、上記で製造した仕上げ研磨剤の研磨剤としての特性を調べた。

【0049】上記研磨剤を用いてシリコンウェハの研磨試験を行った。研磨装置には市販の研磨機を用い、パッドには不織布タイプのものを用いた。上記研磨剤を純水で5倍に希釈した溶液を、供給速度200ml/分で研

磨バッド上に供給しながら、荷重200g/cm²、定盤の回転数25rpmの条件で6インチのシリコンウェハを研磨した。

【0050】研磨速度の再現性を調べた結果を表2に示す。なお、研磨剤は、上記の純水で5倍に希釈したものを約50リットル調製しておき、使用時以外は容器に入れたまま放置しておいたものを使用した。

【0051】また、研磨後のウェハを洗浄後に、ウェハ表面の純度分析を行った結果を表3に示す。

【0052】いくつかのロットの異なるヒドロキシエチルセルロースを用いて、上記実施例1と同様にして研磨剤を調製したが、pH値は10.1~10.2の範囲でばらつきは小さかった。また、他の物性値もほとんど一定であった。

【0053】比較例1

トリエタノールアミンを用いる代わりにアンモニア水(20℃における蒸気圧は483~837kPa)を用いて実施例1と同様の研磨剤を製造し、実施例1と同様にして試験した。研磨速度の再現性の結果を表2に示す。なお、該研磨剤の物性は、pH10.2、粘度11.5mPa・s、比重1.059(何れも25℃の値)であった。

【0054】以上の結果からわかるように、蒸気圧の高いアンモニアを用いた場合には、研磨剤を調製してから長期間保存しておくと、研磨速度の再現性に乏しいことが明らかである。

【0055】比較例2

B液を用いる代わりに、イオン交換処理を行う前のA液を用いた以外は実施例1と同様にして研磨剤を製造し、実施例1と同様にして試験した。研磨剤の純度分析の結果を表1に、研磨後のウェハの純度を表3に示す。なお、該研磨剤の物性は、pH9.95、粘度23mPa・s、比重1.065(何れも25℃の値)であった。

【0056】上記研磨剤において、水溶性セルロース濃度(0.23wt%)より前記式により算出されるアルカリ金属元素の含有量の上限は1.2ppmであり、これに対して、本比較例で使用した研磨剤中のアルカリ金属元素の含有量は、3.5ppmであった。

【0057】いくつかのロットの異なるヒドロキシエチルセルロースを用いて、上記比較例2と同様にして研磨剤を調製したが、同様にアルカリ金属元素の含有量は、前記式で算出される上限を大きく越えており、実施例1と比較して、特にpH値に関しては9.7~10.4の範囲でばらつきが大きく、再現性が乏しいことがわかった。

【0058】以上の実施例および比較例からわかるように、本発明の研磨剤は20℃における蒸気圧が133P

a以下の水溶性アミンを用いることにより、研磨の再現性に優れ、且つ、水溶性セルロースを高純度化することにより研磨剤の純度および研磨後のウェハの純度を大幅に向上できることがわかった。ウェハ用の仕上げ研磨剤のみならず、デバイス用の研磨剤としても有用であることは明白である。

【0059】

【表1】

表1 (単位: ppm)

	実施例1	比較例2
Na	< 0.1	3.5
K	< 0.1	< 0.1
その他の金属	< 0.1	< 0.1
NO ₃	< 0.1	35.3
PO ₄	< 0.1	7.9
その他の陰イオン	< 0.1	0.3

その他の金属元素:

Zn, Pb, Ni, Co, Fe, Cr, Mg, Cu, Ag, Ti, Ca, Al

その他の陰イオン:

F, Br, Cl, SO₄

【0060】

【表2】

表2 (単位: Å/min)

	実施例1	比較例1
初期	1855	1949
1日後	1857	1910
3日後	1853	1848
7日後	1844	1785
14日後	1848	1687
20日後	1841	1032

【0061】

【表3】

表3 (単位: $\times 10^{10}$ Atoms/cm²)

	初期値	実施例1	比較例2
Na	< 2.0	< 2.0	13
K	< 0.2	0.25	0.33
Fe	< 0.3	< 0.3	< 0.3

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 寛
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 林 和彦
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内
(72)発明者 河野 博之
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内